

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

GEDIMINAS KREIZA

NAŠIAI FLUORESCUOJANTYS ORGANINIAI NANODARINIAI, SLUOKSNIAI IR
KRISTALAI TAIKYMAMS JUTIKLIUOSE IR LAZERIUOSE

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2018 metai

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Vilniaus universitete, Fotonikos ir nanotechnologijų institute.

Mokslinis vadovas – dr. Karolis Kazlauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje:

pirmininkas – prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

nariai:

dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. dr. Edvinas Orentas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. dr. María A. Díaz-García (Alikantės universitetas, Ispanija, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. rugsėjo mėn. 28 d. 14 val. Mokslinės komunikacijos ir informacijos centre (MKIC), A103 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 5, LT-10221, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. rugpjūčio mėn. 29 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

1	ĮVADAS	4
1.1	DISERTACIJOS TIKSLAS IR UŽDAVINIAI	6
1.2	NAUJUMAS IR AKTUALUMAS.....	6
1.3	GINAMIEJI TEIGINIAI.....	7
1.4	AUTORIAUS INDĖLIS	8
2	NAŠI FLUORESCENCIJA KIETAME BŪVYJE IR JOS TAIKYMAI JUTIKLIUOSE IR LAZERIUOSE	9
2.1	AIEE REIŠKINYS IR TECHNOLOGINIAI TAIKYMAI.....	9
2.2	OPTINIS STIPRINIMAS KIETOJE ORGANINIŲ JUNGINIŲ BŪSENOJE	10
3	PAGRINDINIAI REZULTATAI	12
3.1	MORFOLOGIJOS IR OPTINIŲ SAVYBIŲ VALDYMAS FENILENDIACETONITRILLO SLUOKSNIUOSE IR NANODARINIUOSE TAIKYMAMS JUTIKLIUOSE	12
3.2	OPTINIS STIPRINIMAS FLUORENO IR BENZO[C]FLUORENO SLUOKSNIUOSE	16
3.3	BIFLUORENO KRISTALAI ŽEMO SLENKSČIO OPTINIAM STIPRINIMUI.....	19
4	IŠVADOS	23
5	ŽINIOS APIE AUTORIŲ	24
5.1	IŠSILAVINIMAS	24
5.2	SU DISERTACIJA SUSIJUSIOS PUBLIKACIJOS	24
5.3	KITOS PUBLIKACIJOS.....	26
5.4	PRANEŠIMAI MOKSLINĖSE KONFERENCIJOSE.....	27
5.5	DALYVAVIMAS MOKSLO PROJEKTUOSE.....	30
6	BIBLIOGRAFIJA	30

1 Įvadas

Organiniai puslaidininkiai per kelis paskutinius dešimtmečius susilaukė ypatingai daug dėmesio iš mokslinės bendruomenės ir verslo sektoriaus dėl savo unikalių optoelektrinių savybių. Technologiniams taikymams taip pat itin patrauklus šių mažamolekulinių arba polimerinių darinių lankstumas bei suderinamumas su gyvais audiniais.^{1,2} Šiuolaikinė pažangi cheminė inžinerija leidžia tikslingai valdyti organinių junginių cheminę struktūrą³, o tuo pačiu – optines bei elektrines savybes.⁴ Tai sudarė galimybes realizuoti tokius iš organinių junginių pagamintus prietaisus, kaip šviestukai,^{5,6} plonasluoksniai tranzistoriai,^{1,2,7} saulės celės,⁸ fluorescenciniai jutikliai (įvairių išorinių poveikių detektavimui)⁹⁻¹² ar lazeriai.¹³⁻¹⁶ Be abejonės, pigaus liejimo iš tirpalų arba spausdinimo galimybė leidžia atpiginti prietaisų gamybos procesus ir sukuria ženklų organinių puslaidininkių pranašumą prieš įprastus neorganinius puslaidininkius.¹⁷⁻²²

Nors iš našiai fluorescuojančių molekulių pagaminti organiniai šviestukai jau yra naudojami daugelyje buitinių prietaisų, tokių kaip išmanieji telefonai, televizoriai, planšetės ar vaizdo kameros,²² tačiau sėkmingam fluorescencinių jutiklių ir organinių lazerių komercializavimui vis dar reikalingas technologinis proveržis, siejamas tiek su medžiagų dizainu, tiek su prietaisų architektūra.^{10,13,14,23,24} Svarbiomis šių molekulinė sistemų savybėmis yra laikoma stipri sugertis bei intensyvi fluorescencija. Tai lengviausiai galima pasiekti naudojant dideles medžiagų koncentracijas,²⁵ tačiau kondensuotoje fazėje itin svarbiais tampa tarpmolekulinės sąveikos nulemti koncentraciniai efektai, tokie kaip fluorescencijos koncentracinis gesinimas ar molekulių agregacija. Fluorescuojančios organinės nanodalelės (FON), pasižyminčios dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, susilaukė ypatingo susidomėjimo po agregacijos nulemtu fluorescencijos išaugimo (AIEE) reiškiniu atradimo.^{26,27} AIEE molekulės (pvz. silolai,²⁸ cianostilbenai,²⁹ tetrafeniletėnai³⁰ ir pan.) demonstruoja itin silpną fluorescenciją tirpaluose, bet pasižymi itin našia fluorescencija kietame būvyje. Toks žymus fluorescencijos signalo kitimas patrauklus šių junginių taikymui fluorescenciniuose jutikliuose, kur išorinis poveikis gali būti juntamas keičiant

sluoksnių ar nanodalelių morfologiją.³¹⁻³³ Dėl to itin svarbu išmokti valdyti molekulių pakavimąsi tokiose sistemose, ką galima pasiekti racionaliai parenkant molekulinę struktūrą arba technologinio paruošimo sąlygas.³⁴

Iš kitos pusės, našiai fluorescuojantys organiniai puslaidininkiai taip pat yra laikomi perspektyvia optinio stiprinimo terpe kietakūniams lazeriams.^{13,15} Plačiame spektro ruože valdomas spinduliuotės bangos ilgis, maža savaiminės sustiprintos spinduliuotės (ASE) slenksčio ir bangos ilgio priklausomybė nuo temperatūros sukuria sąlygas pritaikyti organinius lazerius spektroskopijoje, komunikacijoje, jutime ar vaizduokliuose.^{15,23,35,36} Nors optiškai kaupinami organiniai lazeriai jau pademonstruoti ir naudojami, tačiau elektriškai kaupinamo lazerio sukūrimas vis dar lieka dideliu iššūkiu.¹³ Svarbiausios problemos siejamos su mažu krūvininkų judriu, eksitonų anihiliacija ties didelėmis sužadavimo koncentracijomis, prastu junginių fotostabilumu ir poliaronų sugertimi bei mažais ASE slenksčiais optinio stiprinimo terpėje.^{13,37}

Nors didžiausi krūvininkų judriai organiniuose puslaidininkiuose buvo pasiekti jų grynuose sluoksniuose (iki $1 \text{ cm}^2/\text{V/s}$)³⁸ ir kristaluose (iki $40 \text{ cm}^2/\text{V/s}$)³⁹, mažiausi ASE slenksčiai buvo pademonstruoti tik maža spindulio koncentracija legiruotuose sluoksniuose. Didelės koncentracijos sluoksniai arba kristalai dažnai pasižymi padidėjusia reabsorbicija, nefluorescuojančių agregatų atsiradimu ir koncentraciniu fluorescencijos gesinimu, lemiančiais aukštą ASE slenkstį. Dėl šių priežasčių yra akivaizdu, kad, siekiant žemų ASE slenksčių stipriai koncentruotoje optinio stiprinimo terpėje, itin svarbus yra tarpmolekulinės sąveikos valdymas išnaudojant molekulinės struktūros dizaino arba prietaiso architektūros galimybes. Tikimasi, kad žemo ASE slenksčio ir gerų krūvininkų transporto savybių derinys gali sudaryti sąlygas sėkmingam elektriškai kaupinamo lazerio sukūrimui.

1.1 Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos tikslas – pademonstruoti naujus fenilendiacetonitrilo ir fluoreno junginius, pasižyminčius dideliu fluorescencijos našumu kietame būvyje ir tinkamus praktiniams taikymams fluorescencijos jutikliuose ir lazeriuose. Fluorescenciniams jutikliams skirti fenilendiacetonitrilo junginiai turėtų pasižymėti morfologijos ir optinių savybių valdymo galimybe, greitu atsaku ir dideliu fluorescencijos signalo įsijungimo/išsijungimo santykiu esant juntamam išoriniam poveikiui. Lazeriniams taikymams skirtiems fluoreno junginiams reikalingos tokios savybės, kaip didelės spindulinės relaksacijos konstantos, maža reabsorbicija bei sužadintų būsenų sugertis, silpnas koncentracinis fluorescencijos gesinimas. Pasiiekti šiam tikslui buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Įvairiais spektroskopijos ir mikroskopijos metodais ištirti struktūros ir fotofizikinių savybių sąryšius fenilendiacetonitrilo (PDACN) sluoksniuose ir nanodalelėse, atkreipiant ypatingą dėmesį į AIEE reiškinį.
2. Išnagrinėti koncentracinių reiškinų įtaką skirtingos molekulinės struktūros fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginių fotofizikinėms ir ASE savybėms.
3. Įvertinti tarpmolekulinės sąveikos poveikį fotofizikinėms savybėms bifluoreno junginių kristaluose.
4. Nustatyti spindulinių priemaišų įtaką ASE savybėms bifluoreno kristaluose.
5. Pasiiekti žemus ASE slenksčius ($<1 \text{ kW/cm}^2$) stipriai koncentruotuose bifluoreno sluoksniuose ir kristaluose.

1.2 Naujumas ir aktualumas

Šiame darbe tiriamos naujų PDACN junginių, su sistematiškai modifikuotomis skirtingomis šoninėmis grupėmis, fotofizikinės savybės skirtingoje terpėje (skystame ir kietame tirpale, grynuose sluoksniuose ir nanodalelėse). Buvo nustatyta, kad fluorescencijos savybės gali būti valdomos molekuline struktūra arba paruošimo sąlygomis keičiant sluoksnio arba nanodalelių morfologiją. Atlikti tyrimai atskleidė, kad į polistireno matricą įterptos PDACN molekulės gali

suformuoti agregatus paveikus matricą organinių tirpiklių garais arba atkaitinus virš stiklėjimo temperatūros, kas nulemia ženkliai pasikeitusias sluoksnio fluorescencijos savybes. Pademonstruotas fluorescencijos spektro ir intensyvumo valdymas keičiant morfologiją pažymi šių junginių galimybę būti pritaikomiems slenkstinės temperatūros ir lakių organinių garų fluorescenciniuose jutikliuose.

Nors našūs organiniai puslaidininkiai paskutiniu metu plačiai tyrinėjami kaip lazerinė terpė, dar nebuvo atlikta sisteminga koncentracinių reiškinių įtakos ASE savybėms analizė tokiam plačiam koncentracijų diapazone (nuo 0,1 iki 100%). Šiame darbe atliktas išsamus koncentracinių reiškinių tyrimas leido pasiekti ypatingai žemus ASE slenksčius fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginių grynuose arba stipriai koncentruotuose sluoksniuose, o tai ypač aktualu tolimesniam organinių puslaidininkių panaudojimui lazerinėse terpėse.

Taip pat buvo tiriami nauji bifluoreno junginiai skirti našiai fluorescuojančių organinių kristalų, patrauklių lazeriniams taikymams, gamybai. Tarpmolekulinės šių junginių sąveikos apribojimas leido pademonstruoti rekordiškai žemus ASE slenksčius organiniuose monokristaluose (700 W/cm^2). Taip pat buvo parodyta, kad spindulinių priemaišų įvedimas į organinius kristalus reikšmingai sumažina ASE slenkstį.

1.3 Ginamieji teiginiai

1. Fenilendiacetonitrilo (PDACN) nanodalelių morfologiją ir optines savybes galima valdyti modifikuojant šonines PDACN molekulių nekonjuguotas grupes arba keičiant nanodalelių formavimo sąlygas.
2. PDACN nanodalelės ir polimeriniai sluoksniai yra tinkami slenkstinės temperatūros ir lakių organinių garų fluorescencinio jutimo taikymams.
3. Antroji fluoreno šoninių pakaitų jungimo pozicija yra pranašesnė už trečiąją poziciją benzo[c]fluoreno arba fluoreno centrinį fragmentą turinčiuose junginiuose ir siekiant aukšto jų fluorescencijos našumo bei žemo savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenksčio įterpus šiuos junginius į polimerinę terpę.

4. Fluoreno grupių sujungimas fenilo arba bifenilo tilteliu nulemia erdvinę bifluoreno molekulių geometriją, silpnesnę tarpmolekulinę sąveiką ir žemesnę savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenkstį kristalinėje būsenoje, nei lyginant su slenkščiu plokščia geometrija pasižyminčiuose bifluoreno junginiuose.
5. Organinių kristalų legiravimas našiomis spindulinėmis priemaišomis yra tinkamas pasiekti aukštus fluorescencijos kvantinius našumus ir ypatingai žemus ($<1 \text{ kW/cm}^2$) savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenkščius kristalinėje būsenoje.

1.4 Autoriaus indėlis

Autorius pats atliko didžiąją dalį visų disertacijoje aprašytų eksperimentų ir modeliavimų: bandinių paruošimą, jų spektroskopinį ir mikroskopinį charakterizavimą, ASE savybių tyrimus ir kvantcheminius skaičiavimus. Autorius aktyviai dalyvavo rezultatų aptarime ir interpretavime, taip pat rengiant publikacijas.

Naujų PDACN junginių sintezė buvo atlikta prof. Vytauto Getaučio ir prof. Algirdo Šačkaus vadovaujamoje mokslinėse grupėse, Kauno technologijos universitete. Nauji fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginiai buvo susintetinti dr. Povilo Adomėno mokslinėje grupėje (Vilniaus universitetas). Dr. Simas Šakirzanas atliko fenilendiacetonitrilo junginių nanodalelių charakterizavimą skenuojančiu elektronų mikroskopu. Paulius Baronas atliko bifluoreno kristalų sužadintų būsenų sugerties tyrimus. Dr. Vygintas Jankauskas įgyvendino krūvininkų judrio matavimus fluoreno ir benzofluoreno grynuose sluoksniuose. Regimantas Komskis padėjo atlikti diferencialinės skenuojančios kalorimetrijos eksperimentus. Autorius yra dėkingas kolegoms už jų indėlių.

2 Naši fluorescencija kietame būvyje ir jos taikymai jutikliuose ir lazeriuose

2.1 AIEE reiškinys ir technologiniai taikymai

Fluorescencijos našumas ir intensyvumas yra vienos pagrindinių savybių, į kurias atsižvelgiama kuriant naujas organines medžiagas optoelektronikos prietaisams.⁴⁰⁻⁴² Paprastai našūs organiniai puslaidininkiai sudaromi iš plokščių ir standžią struktūrą turinčių molekulių. Tai užtikrina gerą π -konjugaciją ir našią fluorescenciją pavienėse molekulėse,⁴³ tačiau prie didesnių jų koncentracijų dažnai stebimas agregatų formavimasis su stipria π - π ryšių sąveika. Kieta ir koncentruota būseną (paprastai ploni gryni sluoksniai arba kristalai) yra reikalinga praktiniams taikymams organiniuose šviestukuose, lazeriuose, fluorescenciniuose jutikliuose ar plonasluoksniuose tranzistoriuose. Agregacija šiuo atveju tampa itin žalingu reiškiniu dėl dažnai pasireiškiančio fluorescencijos koncentracinio gesinimo reiškinio, siejamo su sužadavimo energijos pernaša koncentruotuose sluoksniuose į susidariusius nespindulinius defektus (agregatus ar eksimerus).^{44,45}

Vienas iš sėkmingiausių būdų pasiekti aukštus fluorescencijos kvantinius našumus kietame būvyje – agregacijos nulemto fluorescencijos išaugimo (angl. AIEE) reiškinio panaudojimas. Tai patraukli medžiagos savybė, kuri yra nulemiama agregatus formuojančių molekulių struktūros ir bandyta pritaikyti ne vienos mokslinės grupės savo medžiagose ir optoelektronikos prietaisuose.^{25,33} Junginių, su išaugusiu fluorescencijos našumu kietame būvyje, sukūrimas leido juos pritaikyti šviestukuose,⁴⁶⁻⁴⁸ tranzistoriuose,^{49,50} lazeriuose,^{51,52} fluorescenciniuose jutikliuose (sprogmenų, jonų, pH, temperatūros, klamos ar slėgio jutimui),^{28,53} biologiniuose žymekliuose^{30,54,55} ir cheminiuose jutikliuose.^{56,57}

AIEE reiškinys įvairiuose junginiuose aiškinamas skirtingais vidumolekuliniiais ir/arba tarpmolekuliniiais mechanizmais. Vidumolekuliniai mechanizmai siejami su molekulių judesių apribojimu,⁵⁸⁻⁶¹ geometrijos išplokštėjimu^{26,62} ar apribota vidumolekuline krūvio pernaša,⁶³ Tarpmolekuliniai reiškiniai atsakingi už AIEE – tai J-agregatų susidarymas^{64,65} ir išsukta molekulinė struktūra apribotas glaudus molekulių pakavimasis.⁶⁶

Šiuo metu daugiausia tyrinėjami junginiai, pasižymintys AIEE, yra fenilsilolai,^{30,67} distirilbenzenai,^{68,69} tetrafeniletilenai,⁷⁰⁻⁷² trifeniletilenai,^{50,73,74} dibenzofulvenai⁷⁵ ir cianovinilenai.^{76,77} Cianovinileno pagrindu sukurti junginiai susilaukia ypatingai daug dėmesio dėl savo unikalios vidumolekulinės savybės – molekulinės struktūros lankstumo, nulemta erdvinių ciano grupių, kurios taip pat sukuria galimybę susidaryti antrinams tarpmolekuliniams ryšiams. Tokios savybės leidžia atsirasti įvairiems molekulių pakavimosi būdams ir skirtingoms morfologijoms kietame būvyje.^{31,78} Kadangi organinės optoelektronikos prietaisų savybės glaudžiai susijusios su juose naudojamų molekulių sluoksnių struktūra, itin svarbu gebėti lengvai valdyti šių sluoksnių morfologiją. Stipri fluorescencijos signalo priklausomybė nuo morfologijos buvo pademonstruota difenildibenzofulvenuose,^{31,78} cianodistirilbenzenuose,^{29,79,80} fosfafenantrenuose,⁸¹ arilaminuose^{82,83} ir kituose AIEE junginiuose, paveikiant sluoksnius šiluma, mechanine jėga ar lakiais organinių tirpiklių garais. Pažymima, kad praktiniams taikymams, tokiems kaip fluorescenciniai jutikliai ar atminties įrašymo prietaisai, svarbus naujų junginių, pasižyminčių išoriniu poveikiu lengvai kontroliuojama morfologija ir dideliu fluorescencijos signalo kontrastu, sukūrimas.^{28,82,84-88}

2.2 Optinis stiprinimas kietoje organinių junginių būsenoje

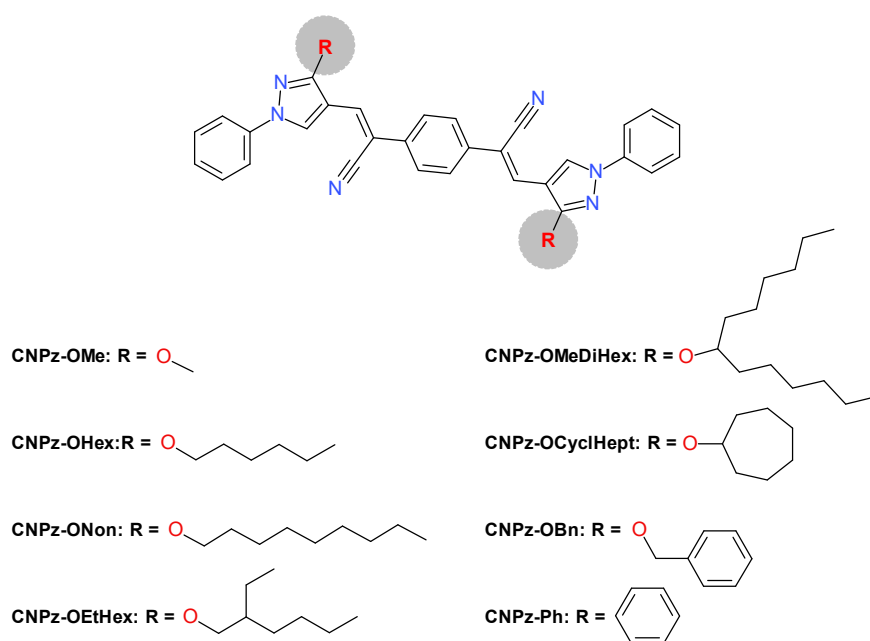
Organiniams lazeriams skirtos medžiagos taip pat susilaukia vis daugiau dėmesio dėl savo patrauklių optinių bei elektrinių savybių, mechaninio lankstumo ir, galimai, lengvo prietaisų gamybos proceso.^{15,23} Platus optinio stiprinimo spektras ir didelis organinių junginių pasirinkimas leidžia valdyti spinduliuotės bangos ilgį itin plačiame matomo bangos ilgio diapazone, o dėl stipriai lokalizuotų sužadintų būsenų stebima maža ASE intensyvumo ir bangos ilgio priklausomybė nuo temperatūros. Tai lazeriniuose taikymuose organiniams puslaidininkiams sukuria pranašumą prieš įprastus – neorganinius.^{16,89} Dėl šių savybių organiniai lazeriai laikomi tinkamais tokiems praktiniams taikymams, kaip spektroskopija, atminties įrenginiai, optinės komunikacijos, jutikliai ir vaizduokliai.^{16,90}

Medžiagų ir prietaisų dizaino proveržiai leido pasiekti vos kelis vatus į kvadratinį centimetrą siekiančius slenksčius optiškai kaupinamuose polimeriniuose lazeriuose, naudojant Brego rezonatorių.⁹¹ Nepaisant to, vis dar lieka daug iššūkių norint sukurti elektriškai kaupinamą lazerį.^{15,23} Pagrindinės problemos siejamos su reabsorbcijos nuostoliais, nepakankamais krūvininkų judriais, poliaronų sugertimi, gesinimu elektrodais ir prastu organinių medžiagų fotostabilumu.^{15,16,23,36,89,92} Mažas krūvininkų judris prietaisuose neleidžia pasiekti tokių srovių tankių, kurie reikalingi atsirasti slenkstinėms eksitonų koncentracijoms sukurti užpildos apgrąžai. Taip pat, esant dideliems sužadanimams dažnai stebimi nuostoliai dėl singuletinių eksitonų anihiliacijos.^{23,93} Abu šie nuostolių mechanizmai nulemiami tarpmolekulinės sąveikos, kurią galima valdyti sluoksnio pakavimosi morfologija ir paruošimo sąlygomis.³⁶ Taip pat svarbu išvengti koncentracinio gesinimo efektų esant didelėms spinduolio koncentracijoms, kurios reikalingos geroms krūvio pernašos savybėms pasiekti. Dėl didelio grynumo, tvarkaus molekulių pakavimosi ir, galimai, gerų krūvininkų transporto savybių organiniai kristalai laikomi patrauklia optinio stiprinimo terpe siekiant sukurti elektriškai kaupinamą organinį lazerį.^{13,37} Tvarkus molekulių pakavimasis kokybiškuose kristaluose gali nulemti aukštas krūvininkų judrio vertes, kurios leistų pasiekti užpildos apgrąžai reikalingus didelius eksitonų tankius.^{93,94} Palankus molekulinį dipolių orientavimasis taip pat pagerina šviesos ištrūką ir gali būti naudingas, siekiant sumažinti lazeriavimo slenksčius.^{95,96} Jau buvo pademonstruota nemažai iš įvairių organinių junginių užaugintų kristalų su dideliais fluorescencijos kvantiniais našumais ir ASE savybėmis, tačiau žemiausios ASE slenksčių vertės kristaluose vis dar kelis kartus didesnės nei grynuose amorfiniuose ar legiruotuose sluoksniuose.⁹⁷⁻¹⁰⁰

3 Pagrindiniai rezultatai

3.1 Morfologijos ir optinių savybių valdymas fenilendiacetonitrilo sluoksniuose ir nanodariniuose taikymams jutikliuose

Siekiant lengvo morfologijos valdymo ir aukšto fluorescencijos našumo kietame būvyje, tyrimams buvo pasirinkta naujai susintetinta PDACN junginių grupė. Šie junginiai buvo funkcionalizuoti pirazolo fragmentais ir įvairiomis šoninėmis alkoksi ar ciklinėmis grupėmis (1 pav.). Kamieniniai vinileno fragmentai buvo pasirinkti siekiant molekulinės struktūros lankstumo, o papildomos erdvinės nitrilo grupės tikslingai įvestos, norint aktyvuoti AIEE reiškinį šiose molekulėse.^{68,101}

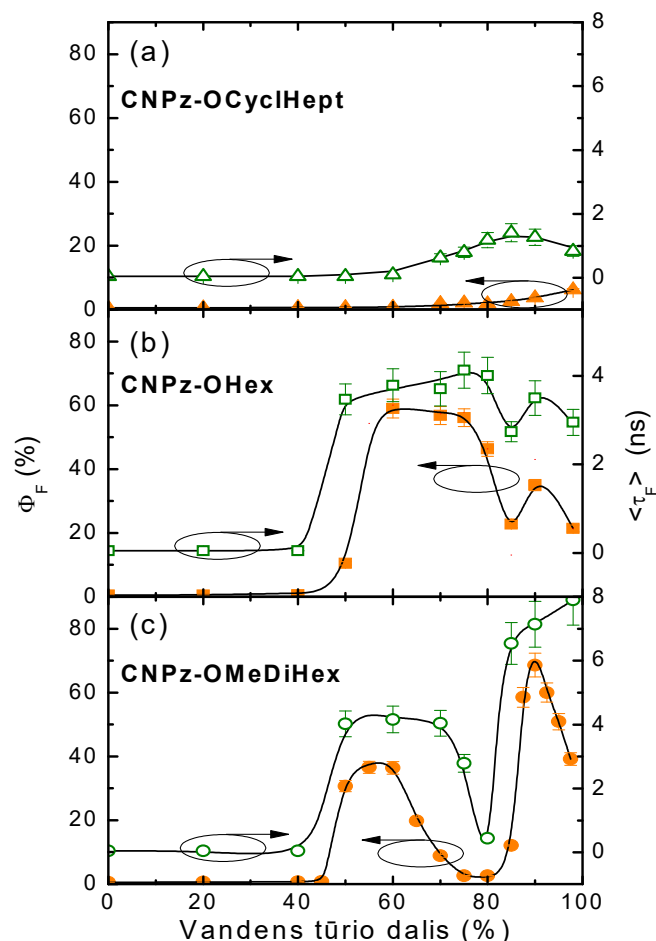


1 pav. Tirtų fenilendiacetonitrilo junginių cheminės struktūros.

Pirazolo fragmentai buvo pasirinkti dėl tokių savybių, kaip aukštas fluorescencijos našumas, galimybė sudaryti stiprius tarpmolekulinius vandenilinius ryšius ir įmanomos tarpmolekulinės π - π sąveikos, kas yra svarbu formuojant daugiamolekulines struktūras – agregatus.^{84,102} Skirtingas šoninių alkoksi grupių ilgis ir šakotumas skirtas surasti optimalią molekulinės struktūros konfigūraciją lengvam morfologijos valdymui. Tiriant praskiestus PDACN tetrahidrofurano (THF)

tirpalus, nustatyta, jog juose visi PDACN junginiai pasižymėjo itin mažu (<1%) fluorescencijos kvantiniu našumu dėl sparčios nespindulinės relaksacijos, nulemtos vidumolekulinių judesių. Norint įvertinti AIEE reiškinių savybes šiuose junginiuose, buvo tiriami koncentraciniai reiškiniai įterpiant PDACN molekules skirtinga masės dalimi į polistireno (PS) matricą, kurioje apribojami molekulių judesiai. Nustatyta, kad visi junginiai pasižymėjo vienodu fluorescencijos kvantiniu našumu ($\Phi_F = 21\%$) ties mažomis molekulių masės dalimis PS matricoje (<2%), o skirtingi nekonjuguoti šoniniai fragmentai neturėjo įtakos pavienių molekulių optinėms savybėms. Didinant PDACN junginių koncentraciją PS matricoje ir stebint molekulių agregaciją, nustatyta, jog visiems junginiams, išskyrus CNPz-OCyclHept, būdingas nuo prijungtų šoninių grupių priklausantis fluorescencijos našumo išaugimas suformavus molekulinis agregatus – junginiai pasižymi AIEE reiškiniu.

PDACN nanodalelių formavimui buvo pasirinktas gerai žinomas precipitacijos metodas. Nanodalelės buvo formuojamos naudojant gero ir blogo tirpiklio mišinius, kuomet pagamintas PDACN medžiagos THF tirpalas sumaišomas su blogu tirpikliu (distiliuotas vanduo). Dėl ženkliai sumažėjusio medžiagos tirpumo tirpiklių mišinyje THF/vandens santykiui viršijus 50% buvo stebimas staigus PDACN nanodalelių formavimasis, kuris taip pat buvo patvirtintas dinaminės šviesos sklaidos tyrimais. Šiame darbe buvo formuoti THF/vandens mišiniai su vandens dalimi nuo 0% iki 98%, kuriuose galutinė PDACN junginių koncentracija buvo vienoda ir siekė 10^{-5} mol/l, o galutinis mišinių tūris – 2,5 ml. Suformuotų mišinių tyrimai nuostoviosios sugerties ir fluorescencijos, laikinės fluorescencijos, fluorescencijos kvantinio našumo nustatymo metodais bei jų analizė skenuojančia elektronų mikroskopija ir poliarizacine optine mikroskopija leido įvardinti skirtingas nanodalelių morfologijas. Įdomu tai, kad kai kurie PDACN junginiai su prijungtomis šoninėmis alkoksi grupėmis keičiant formavimo sąlygas (vandens dalį THF/vandens mišinyje) pasižymėjo skirtinga nanodalelių morfologija, kurią, kaip ir nanodalelių optines savybes, buvo galima lengvai valdyti tiesiog keičiant THF/vandens santykį mišiniuose (2 pav.).

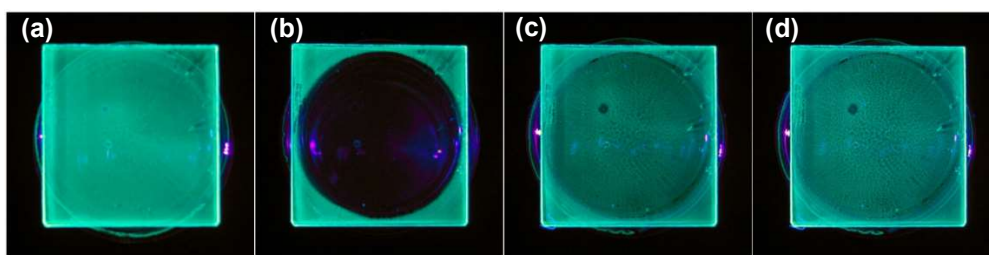


2 pav. Fluorescencijos kvantinis našumas (pilni taškai) ir vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė (tuščiaviduriai taškai) CNPz-OCyclHept (a), CNPz-OHex (b) ir CNPz-OMeDiHex (c) junginiuose esant skirtingam THF ir vandens tūrio santykiui THF/vandens mišiniuose.

Išsukto fenilendiacetono kamieno funkcionalizavimas pirazolo fragmentais ir šoninėmis alkoksi/ciklinėmis grupėmis įgalino pakavimosi valdymą PDACN nanodalelėse. Tai nulėmė našių kristalinių nanostruktūrų (ilgų alkoksi grupių atveju) ir prastai fluorescuojančių - amorfinių sferinių nanodalelių (trumpų šoninių grupių atveju) susiformavimą. Kristalinė ir amorfinė fazės buvo aiškiai įvardintos pagal jų spektroskopinius bruožus, fluorescencijos kvantinį našumą ir gyvavimo trukmę. Taip pat šių fazių atsiradimas buvo patvirtintas skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir poliarizacinės optinės mikroskopijos matavimais. Nustatyta, kad CNPz-OMeDiHex junginys su ilgomis ir šakotomis diheksilmetoksi šoninėmis grupėmis pasižymėjo optimaliausia struktūra morfologijos ir optinių

savybių valdymui nanodalelėse lyginant su visais tirtais PDACN junginiais. Šiame junginyje fluorescencijos kvantinę našumą galima kontroliuoti nuo 2% net iki 70%, kuomet nanodalelių morfologija keičiama iš amorfinės į kristalinę esant skirtingam THF/vandens santykiui (nuo 80% iki 90%) suformuotame mišinyje.

Taip pat buvo pademonstruotas kenksmingų THF garų fluorescencinis jutimas, panaudojant CNPz-OCyclHept junginio amorfinių nanodalelių sluoksnį (3 pav.). THF garų poveikis nulėmė tokio, palyginti, gerai fluorescuojančio sluoksnio dalinį ištirpimą, ko pasekoje buvo stebėtas akimi gerai matomas fluorescencijos gesinimas, nulemtas suintensyvėjusių vidumolekulinių judesių minkštoje terpėje.



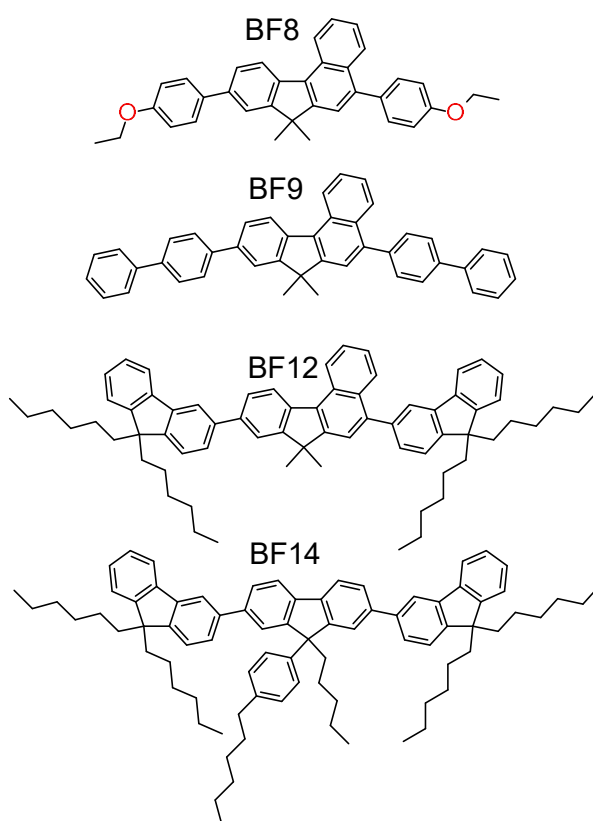
3 pav. CNPz-OCyclHept junginio gryno sluoksnio nuotraukos žadinant UV spinduliuote prieš paveikiant THF garais (a), 0 s po poveikio (b), 10 s po poveikio (c) ir 30 min po poveikio THF garais (d).

Siekiant patvirtinti galimą PDACN taikymą slenkstinės temperatūros arba lakių organinių garų fluorescenciniame jutime, liejimo ant besisukančio padėklo būdu buvo pagaminti polistireno sluoksniai, legiruoti CNPz-OMeDiHex junginiu (masės dalis PS matricoje – 5%). Buvo pademonstruota, kad trumpas (1 min) poveikis THF garais arba sluoksnio atkaitinimas virš matricos stiklėjimo temperatūros (110 °C) yra pakankamas suminkštinti PS terpę ir taip paskatinti CNPz-OMeDiHex molekulių difuziją. Tai nulėmė kristalinių, gerai fluorescuojančių CNPz-OMeDiHex agregatų susidarymą sluoksnyje. Optinės fluorescencijos ir atominės jėgos mikroskopija leido nustatyti agregatų dydžio augimą ilgėjant išorinio poveikio trukmei. Dėl molekulių agregacijos buvo stebimas ryškus sluoksnių fluorescencijos spektro raudonasis poslinkis – pasikeitė fluorescencijos spalva (iš mėlynos į žalią), o tai buvo lengva pastebėti net plika akimi. Santykinai greitas ir aiškiai pastebimas CNPz-OMeDiHex polimerinių sluoksnių fluorescencijos

atsakas į išorinį poveikį lakiais organinių tirpiklių garais arba temperatūra suteikia galimybę PDACN junginius pritaikyti fluorescenciniame jutime.

3.2 Optinis stiprinimas fluoreno ir benzo[c]fluoreno sluoksniuose

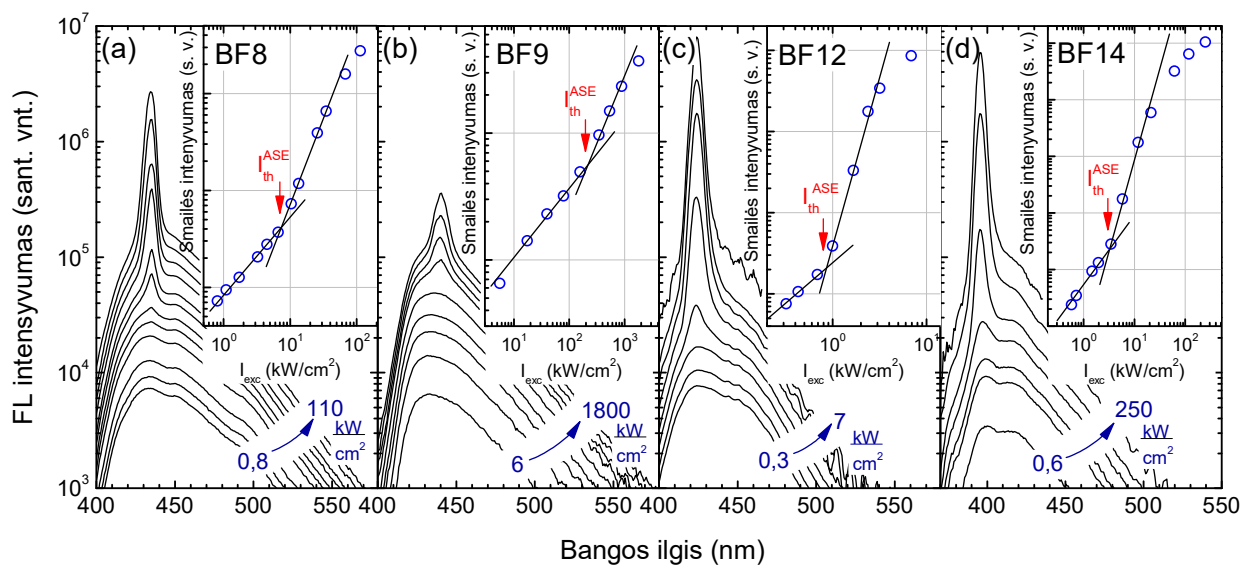
Šiame darbe buvo tirta naujai susintetinta fluoreno arba benzo[c]fluoreno centrinį fragmentą turinčių junginių serija su fluorescencijos koncentracinį gesinimą ribojančiomis skirtingomis šoninėmis grupėmis, siekiant šių junginių sluoksnių sėkmingo taikymo lazerinėje terpėje. Dažnai lazerinių terpių



4 pav. Tirtų fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginių cheminės struktūros.

medžiagose naudojami fluoreno fragmentai buvo pasirinkti dėl jų aukšto fluorescencijos kvantinio našumo, didelių spindulinės relaksacijos konstantų ir, tikėtina, žemų ASE slenksčių.^{16,97} Siekiant praplėsti šių junginių konjugaciją ir padidinti jų standumą, fluorenas buvo sujungtas su papildomu benzeno žiedu taip suformuojant benzo[c]fluoreno fragmentą. Buvo pasirinktos šoninės fluoreno grupės su ilgomis diheksil grandinėmis, turinčiomis užtikrinti sluoksnių

amorfiskumą ir mažą tarpmolekulinę sąveiką. Tirtų junginių cheminės struktūros ir trumpieji pavadinimai pavaizduoti 4 pav. Fluoreno ir benzofluoreno junginių tinkamumas optinio stiprinimo taikymams kietoje būsenoje buvo įvertinamas nustatant jų spindulinės relaksacijos konstantas, fluorescencijos kvantinius našumus, taip pat tiriant sluoksnių fotostabilumą ir krūvininkų pernašos savybes. Vienas iš svarbiausių tirtų parametrų fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginiuose buvo molekulių koncentracijos įtakos nustatymas optinio stiprinimo savybėms, o ypač – ASE slenksčiams.

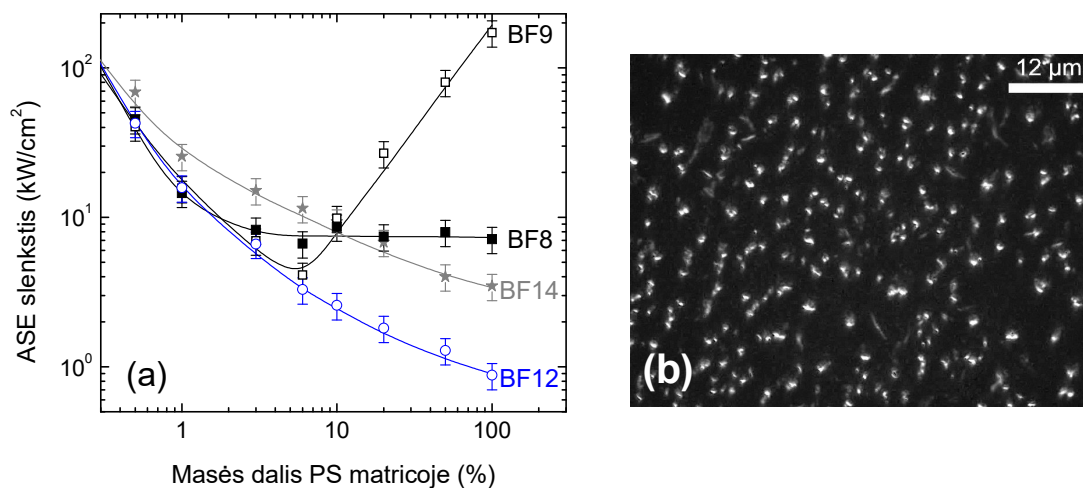


5 pav. Fluorescencijos spektro priklausomybė nuo sužadavimo galios tankio grynuose fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginių sluoksniuose (a) BF8, (b) BF9, (c) BF12, (d) BF14. Vidiniuose paveiksluose pavaizduota fluorescencijos spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo galios tankio.

Skirtingai nei dauguma didelių fluorescencijos našumą demonstruojančių organinių spinduolių, tirti junginiai pasižymėjo itin mažu fluorescencijos koncentraciniu gesinimu. Tai buvo nulemta silpnos tarpmolekulinės sąveikos, sąlygotos didelių erdvinių šoninių fluoreno grupių su skirtingo ilgio alkil grupėmis. Aukštos fluorescencijos našumo vertės (70-90%) šių junginių sluoksniuose išliko net iki 10% junginio masės dalį turinčiuose polistireno sluoksniuose, o grynuose sluoksniuose sumažėjo vos iki 2 kartų. Koncentracinių reiškinų ir ASE savybių tyrimai leido atskleisti šių naujų fluoreno ir benzofluoreno junginių potencialą būti

panaudotiems mažą optinio stiprinimo slenkstį turinčiose lazerinėse terpėse. Silpnas benzo[c]fluoreno centrinį fragmentą ir trečiaja pozicija prijungtas šonines diheksil fluoreno grupes turinčių junginių fluorescencijos koncentracinis gesinimas ir aukštos spindulinės relaksacijos konstantų vertės ($>4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) užtikrino itin žemą ASE slenkstį gryname amorfiniame sluoksnyje, kuris buvo pagamintas naudojant liejimo ant besisukančio padėklo metodą. Junginių BF8, BF9, BF12 ir BF14 grynujų sluoksnių fluorescencijos signalo priklausomybės nuo sužadavimo galios tankio pavaizduotos 5 pav.

Tiriant koncentracinius reiškinius polistireno matricioje, buvo pastebėta, kad BF9 junginiui, turinčiam centrinį benzo[c]fluoreno kamieną ir šonines fenilo grupes, būdinga stipri molekulių agregacija. Įdomu tai, kad molekulių agregacija nesukėlė ryškaus fluorescencijos koncentracinio gesinimo, tuo tarpu agregatų susidarymas ženkliai padidino kryptingo ASE signalo sklaidą sluoksniuose, kas nulėmė ryškiai išaugusius ASE slenksčius (žiūrėti 6 pav.). Didelių erdviųjų diheksilfluoreno grupių panaudojimas šių junginių sintezėje suvaldė agregacijos reiškinius ir leido suformuoti amorfinius homogeniškus sluoksnius, kas ženkliai sumažino ASE slenksčių vertes.



6 pav. (a) ASE slenksčio priklausomybė nuo junginių BF8, BF9, BF12 ir BF14 koncentracijos polistireno matricioje. (b) Tamsaus lauko optinės mikroskopijos vaizdas junginio BF9 gryname sluoksnyje.

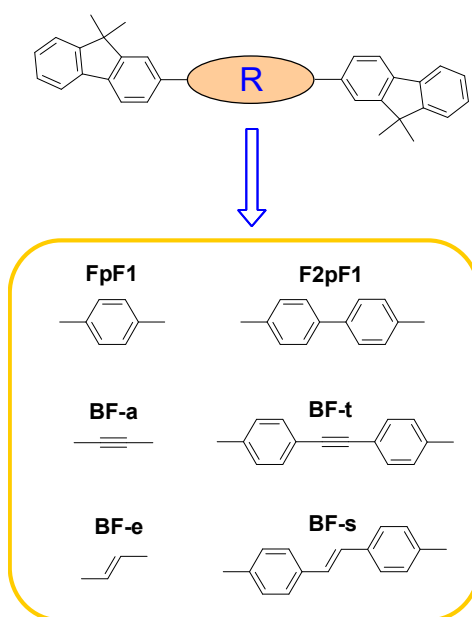
Norint nustatyti optimalią fluoreno ir benzo[c]fluoreno cheminės struktūros konfigūraciją optiniam stiprinimui, buvo vertinama šoninių fluoreno pakaitų jungimo pozicijos reikšmė tiriant junginius su antrąja ir trečiąja pozicija prijungtais dietilfluoreno arba diheksilfluoreno fragmentais. Buvo parodyta, jog antroji fluoreno šoninių grupių jungimo pozicija yra pranašesnė už trečiąją siekiant didelių spindulinės relaksacijos konstantų, aukštų fluorescencijos kvantinio našumo verčių ir žemų ASE slenksčių sluoksniuose su pavienėmis (nesąveikaujančiomis) spinduolio molekulėmis. Našesni (kvantinis našumas - 90%), didesnes spindulinės relaksacijos konstantas ($>1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) turintys ir mažu fluorescencijos koncentraciniu gesinimu pasižymintys fluoreno oligomerai su antrąja pozicija prijungtais šoniniais fluoreno fragmentais demonstravo dar žemesnius ASE slenksčius ties didelėmis spinduolio koncentracijomis polistireno matricoje. Aukšta optinio stiprinimo koeficiento vertė (77 cm^{-1}) ir ypatingai žemas ASE slenkstis (300 W/cm^2) pasiektas ties didele junginio koncentracija (50% masės dalis) polimero matricoje pažymi didelį šių junginių potencialą būti panaudotiems lazeriniuose taikymuose. Svarbu tai, kad šių, ASE demonstruojančių sluoksnių fotostabilumas buvo panašus į kitų populiarių junginių, naudojamų optinio stiprinimo taikymams. Įvertinus krūvio pernašos savybes tirtų fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginių amorfiniuose sluoksniuose, buvo nustatyta, kad egzistuoja atvirkštinė koreliacija tarp gero krūvininkų judrio ir žemo ASE slenksčio.

3.3 Bifluoreno kristalai žemo slenksčio optiniam stiprinimui

Organiniuose kristaluose pademonstruoti žemiausi ASE slenksčiai kol kas yra kelis ar keliasdešimt kartų^{13,103} aukštesni, nei stebėti grynuose amorfiniuose arba legiruotuose plonuose sluoksniuose.^{14,36,97,98,104–106} Viena iš aukštų organinių kristalų ASE slenksčių priežasčių – dideli fluorescencijos signalo nuostoliai dėl didelės vidinės sugerties (reabsorbcijos), kuri ypatingai stipriai pasireiškia dideliuose ($>1 \text{ mm}$) kristaluose. Taip pat pažymima didelė vidumolekulinių ir tarpmolekulinių savybių svarba ASE savybėms organiniame kristale.¹³ Nors optinis stiprinimas buvo stebėtas organiniuose kristaluose,

turinčiuose tiek H tiek J tipo molekulių pakavimąsi, stipri tarpmolekulinė sąveika sukelia didelių iššūkių žemo ASE slenksčio pasiekimui. H tipo agregato susidarymo atveju stebima sumažėjusi spindulinės relaksacijos sparta, o J-tipo agregatams būdinga ženkliai išaugusi reabsorbicija ir eksitonų difuzija, nulemianti eksitonų anihiliaciją. Todėl patraukliais tampa iš našiai fluorescuojančių organinių puslaidininkių auginami ir maža tarpmolekuline sąveika pasižymintys kristalai. Tai gali užtikrinti dėl didelio Stokso poslinkio sumažėjusią reabsorbiciją, dideles spindulinės relaksacijos ir mažas nespindulinės relaksacijos spartas bei trumpus eksitonų difuzijos nuotolius. Tokie kristalai pasižymėtų pavienėms molekulėms būdingomis optinėmis ir ASE savybėmis.

Šiam tikslui, remiantis praėjusiame skirsnyje aprašytais tyrimų rezultatais, cheminei sintezei buvo pasiūlyti bifluoreno junginiai, turintys plokščią arba išsuktos geometrijos molekulinį kamieną. Tirtų junginių

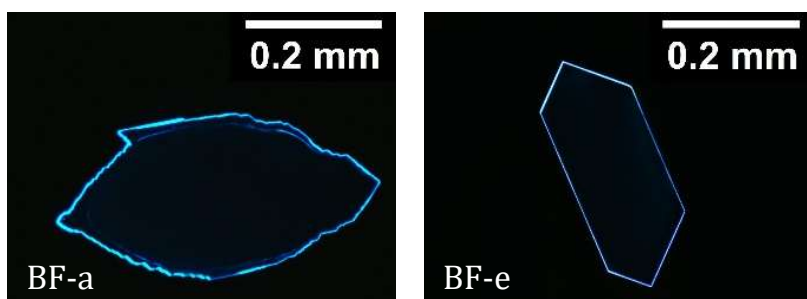


7 pav. Pavieniams kristalams auginti skirtų bifluoreno junginių cheminės struktūros.

cheminės struktūros ir trumpieji pavadinimai pavaizduoti 7 pav, o sublimacijos būdu užaugintų kristalų nuotraukos pateikiamos 8 pav. Junginių struktūra buvo parinkta taip, kad jie turėtų fenilo (FpF1), bifenilo (F2pF1), acetileno (BF-a), etileno (BF-e), tolano (BF-t) arba stilbeno (BF-s) centrinį fragmentą, o to pasekoje – skirtingą molekulinės struktūros standumą ir planariškumą. Tai leido įvertinti

konjugacijos ilgio ir tarpmolekulinės sąveikos įtaką fotofizikinėms ir, svarbiausia, ASE savybėms organiniuose kristaluose.

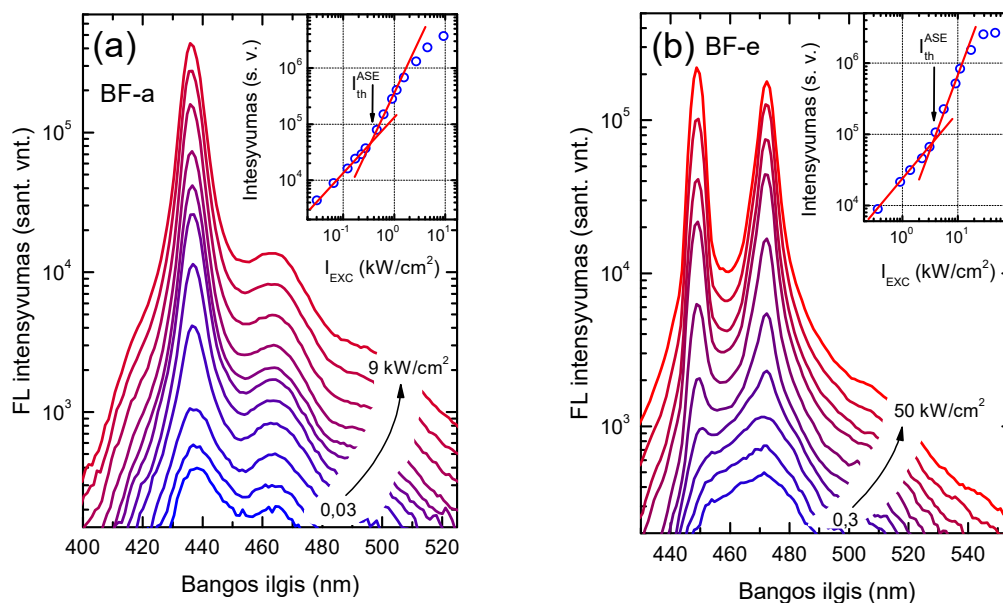
Vienguba jungtimi prijungtą centrinį fenilo arba bifenilo fragmentą ir erdvines dimetilo grupes turintys bifluoreno spinduliai kietame būvyje pasižymėjo silpna tarpmolekuline sąveika ir patraukliomis ASE savybėmis. Lankstus molekulinis kamienas padidino elektron-vibroninę sąveiką ir nulėmė didelį Stokso poslinkį (0,5 eV), o tai leido sumažinti spinduliuotės reabsorbcijos nuostolius. Šiems junginiams būdingas itin mažas fluorescencijos koncentracinis gesinimas. Praskiestuose PS sluoksniuose mėlynai fluorescuojančių bifluoreno junginių aukštas našumas ($\Phi_F \sim 90\%$) sumažėjo vos 1,5 karto ($\Phi_F > 60\%$), iš jų užauginus kristalus. Taip pat pademonstruoti žemi šių junginių ASE slenksčiai PS matricoje (iki 2 kW/cm^2) ir kristalinėje būsenoje (iki 700 W/cm^2) leidžia bifluoreno junginius laikyti patrauklia optinio stiprinimo terpe kietame būvyje. Tokie maži slenksčiai taip pat buvo pasiekti dėl didelių spindulinės relaksacijos konstantų, mažos sužadintų būsenų sugerties, tinkamo molekulių orientavimosi ir gerų kristalų šviesolaidinių savybių.



8 pav. Bifluoreno kristalų, augintų sublimacijos būdu inertinėje atmosferoje, nuotraukos, darytos optiniu fluorescenciniu mikroskopu.

Kita bifluoreno junginių grupė, turinti standų molekulinį kamieną, sudarytą iš acetileno arba etileno grupių, taip pat pasižymėjo aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu (82 - 94%) ir trumpa fluorescencijos gyvavimo trukme (0,7 - 1,0 ns) mažos koncentracijos PS matricoje. Nepaisant plokščios molekulių geometrijos, iš šių junginių užaugintiems kristalams buvo būdingos mažos nespindulinės relaksacijos konstantos, kurios užtikrino itin aukštą Φ_F (72 - 82%). Naši fluorescencija bei aukštos spindulinės relaksacijos konstantų vertės

($\sim 0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) šiuose kristaluose leidžia tikėtis gerų ASE savybių. Atlikus optinio stiprinimo tyrimus, nustatyta, kad plokščią molekulinį kamieną turintiems bifluoreno kristalams būdingi ASE slenksčiai nuo 0,4 iki 50 kW/cm^2 , priklausomai nuo juos sudarančių molekulių centrinio fragmento. BF-a ir BF-e kristalų fluorescencijos signalo priklausomybės nuo sužadinimo galios pateiktos 9 paveiksle.



9 pav. a) BF-a ir b) BF-e junginių kristalų fluorescencijos spektrai esant skirtingam sužadinimo galios tankiui. Vidiniuose paveiksluose pademonstruota spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo sužadinimo galios tankio.

Itin žemas ASE slenkstis (400 W/cm^2), užfiksuotas BF-a junginio kristaluose, laikomas viena žemiausių ASE slenksčio verčių, iki šiol pasiektų organiniuose kristaluose. Nustatyta, jog tokios patrauklios šio junginio kristalų ASE savybės buvo nulemtos mažos koncentracijos ($<1\%$) spindulinių priemaišų, kurios sužadintos vykstant efektyviai energijos pernašai iš nuosavųjų kristalo būsenų. Tiksliai spindulinių priemaišų atsiradimo priežastis ir jų prigimtis bus atskleista tolimesniuose tyrimuose. Net keliasdešimt kartų aukštesni ASE slenksčiai buvo pademonstruoti ištęstą molekulinį kamieną, o tuo pačiu, ir konjugaciją turinčiuose bifluoreno junginiuose (BF-t ir BF-s). Pagrindine to priežastimi laikoma padidėjusi sužadintų būsenų sugertis ties ASE bangos ilgiu. Atlikti tyrimai leidžia teigti, kad racionaliai parinkus molekulinę struktūrą, galima užauginti molekulinis kristalus

su silpna tarpmolekuline (ir eksitonine) sąveika, kas gali nulemti ypatingai žemus ASE slenksčius. Šie tyrimai taip pat atskleidžia organinių kristalų legiravimo perspektyvas, siekiant optimalių ASE savybių.

4 Išvados

1. Pademonstruota galimybė valdyti fenilendiacetonitrilo (PDACN) nanodalelių morfologiją ir jų optines savybes. Išskirtos dvi morfologijos – kristalinė (našiai fluorescuojanti) ir amorfinė (prastai fluorescuojanti). PDACN junginio, turinčio šakotas diheksil šonines grupes, kristalinėse nanodalelėse buvo pasiektas itin aukštas fluorescencijos našumas ($\Phi_F=70\%$) išnaudojant AIEE reiškinių. Buvo parodyta, kad temperatūros arba organinių tirpiklių garų poveikis gali pakeisti PDACN nanodalelių arba sluoksnių morfologiją ir, tuo pačiu, jų optines savybes. Polistireno sluoksnių, su įterptomis PDACN molekulėmis, suminkštinimas THF garais arba temperatūra nulėmė agregatų susidarymą dėl pagerėjusios molekulių difuzijos. Pademonstruota, kad fenilendiacetonitrilai gali būti panaudojami slenkstinės temperatūros ir lakių organinių tirpiklių garų jutikliuose.
2. Fluoreno ir benzo[c]fluoreno junginiuose, išnaudojant šakotas dialkilfluoreno šonines grupes ir persuktą molekulinio kamieno struktūrą, buvo apribota tarpmolekulinė sąveika ir fluorescencijos koncentracinis gesinimas. Naši fluorescencija ($\Phi_F=70-90\%$), didelės spindulinės relaksacijos konstantos ($>4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) ir silpnas fluorescencijos koncentracinis gesinimas leido pasiekti itin žemus ASE slenksčius benzo[c]fluoreno-diheksilfluoreno gryname sluoksnyje (900 W/cm^2) ir mažai praskiestame (50% masės dalimi) fluoreno-dietilfluoreno polistireniniame sluoksnyje (300 W/cm^2). Maži ASE slenksčiai užtikrino pakankamą fluoreno ir benzo[c]fluoreno sluoksnių fotostabilumą imituojant lazerio veikimo sąlygas. Nustatyta, kad antroji fluoreno šoninių pakaitų jungimo pozicija yra pranašesnė už trečiąją poziciją benzo[c]fluoreno arba fluoreno centrinį fragmentą turinčiuose junginiuose ir siekiant aukšto jų fluorescencijos našumo bei žemo savaiminės sustiprintos spinduliuotės

slenksčio, įterpus šiuos junginius į polimerinę terpę. Buvo nustatyta atvirkštinė koreliacija tarp žemo ASE slenksčio ir gerų krūvio pernašos savybių fluoreno ir benzo[c]fluoreno grynuose sluoksniuose.

3. Silpna tarpmolekulinė sąveika bifluoreno-bifenilo kristaluose nulėmė aukštus fluorescencijos kvantinius našumus ($\Phi_F > 60\%$), dideles spindulinės relaksacijos konstantas (iki $0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) ir mažą reabsorbiciją. Tai užtikrino ypatingai žemą ASE slenkstį (700 W/cm^2). Aukšti fluorescencijos našumai ($\Phi_F = 72\text{-}82\%$) ir didelės spindulinės relaksacijos konstantos ($0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) taip pat buvo pasiekti bifluoreno, sujungto standžiu acetileno arba etileno tilteliu, kristaluose, tačiau stipresnė tarpmolekulinė sąveika nulėmė aukštesnius ASE slenksčius. Žemiausias ASE slenkstis, pademonstruotas bifluoreno junginio (su acetileno tilteliu) kristalui, buvo nulemtas našių spindulinių priemaišų atsiradimo kristale. Nustatyta, kad bifluoreno pagrindu užauginti kristalai ir kristalų legiravimas yra tinkami taikymui organinio lazerio optinio stiprinimo terpėje.

5 Žinios apie autorių

5.1 Išsilavinimas

2012 m. rugsėjis –	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
2014 m. birželis	<i>Laipsnis:</i> magistro
	<i>Specialybė:</i> optoelektronikos medžiagos ir technologijos
2008 m. rugsėjis –	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
2012 m. birželis	<i>Laipsnis:</i> bakalauro
	<i>Specialybė:</i> modernių technologijų fizika ir vadyba

2000 m. rugsėjis – Rokiškio Juozo Tūbelio gimnazija
2008 m. liepa

1997 m. rugsėjis – Sėlynės Leono Grigonio pradinė mokykla
2000 m. liepa

5.2 Su disertacija susijusios publikacijos

Disertacija parengta remiantis šiomis publikacijomis:

1. P. Baronas, G. Kreiza, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, J.-C. Ribierre, C. Adachi and S. Juršėnas, Low-Threshold Light Amplification in Bifluorene Single Crystals: Role of the Trap States, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 2768–2775 (2018).
2. G. Kreiza, P. Baronas, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, J.-C. Ribierre, C. Adachi and S. Juršėnas, Bifluorene Single Crystals with Extremely Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission, *Advanced Optical Materials*, 5, 1600823 (2017).
3. G. Kreiza, K. Kazlauskas, A. Bieliauskas, V. Getautis, A. Šačkus and S. Juršėnas, Fluorescence sensing based on phenylenediacetonitrile doped into polymer host, *Journal of Luminescence*, 170, 293–298 (2016).
4. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Karpavičius, J. Bucevičius, V. Jankauskas and S. Juršėnas, Concentration effects on spontaneous and amplified emission in benzo[c]fluorenes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 12935–12948 (2015).
5. K. Kazlauskas, G. Kreiza, O. Bobrovas, O. Adomėnienė, P. Adomėnas, V. Jankauskas and S. Juršėnas, Fluorene- and benzofluorene-cored oligomers as low threshold and high gain amplifying media, *Applied Physics Letters*, 107, 43301 (2015).
6. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, V. Getautis, A. Šačkus and S. Juršėnas, Morphology and Emission Tuning in Fluorescent Nanoparticles Based on Phenylenediacetonitrile, *Journal of Physical Chemistry*

C, 118, 25261–25271 (2014).

5.3 Kitos publikacijos

1. P. Baronas, P. Ščajev, V. Čerkasovas, G. Kreiza, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, C. Adachi and S. Juršėnas, Exciton diffusion in bifluorene single crystals studied by light induced transient grating technique, *Applied Physics Letters*, 112, 33302 (2018).
2. A. Ivanauskaitė, R. Lygaitis, S. Raišys, K. Kazlauskas, G. Kreiza, D. Volyniuk, D. Gudeika, S. Juršėnas and J. V. Gražulevičius, Structure–property relationship of blue solid state emissive phenanthroimidazole derivatives, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 16737–16748 (2017).
3. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, V. Jankus, A. Monkman and S. Juršėnas, Triplet-Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives: The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion, *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 8515–8524 (2017).
4. O. Opuchovič, G. Kreiza, J. Senvaitienė, K. Kazlauskas, A. Beganskienė and A. Kareiva, Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites, *Dyes and Pigments*, 118, 176–182 (2015).
5. P. Baronas, K. Kazlauskas, G. Kreiza, V. Jankauskas, A. Tomkevičienė, J. Simokaitienė, S. Grigalevičius, J. V. Gražulevičius and S. Juršėnas, Differently linked fluorene-carbazole triads for light amplification, *Dyes and Pigments*, 123, 370–379 (2015).
6. T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Karpavičius, J. Bucevičius, R. Komskis, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas and S. Juršėnas, Impact of non-symmetric 2,9,10-aryl substitution on charge transport and optical properties of anthracene derivatives, *Dyes and Pigments*, 122, 147–159 (2015).
7. P. Data, R. Motyka, M. Lapkowski, J. Suwinski, S. Jursenas, G. Kreiza, A.

Miasojedovas and A. P. Monkman, Efficient p-phenylene based OLEDs with mixed interfacial exciplex emission, *Electrochimica Acta*, 182, 524–528 (2015).

8. V. Buinauskaite, V. Martynaitis, S. Mangelinckx, G. Kreiza, N. De Kimpe and A. Šačkus, Facile synthesis of spiro[benzo[e]indole-2,2'-piperidine] derivatives and their transformation to novel fluorescent scaffolds, *Tetrahedron*, 68, 9260–9266 (2012).

5.4 Pranešimai mokslinėse konferencijose

1. G. Kreiza, P. Baronas, E. Radiunas, P. Adomėnas, C. Adachi, K. Kazlauskas, S. Juršėnas „Low threshold amplified spontaneous emission in organic crystals based on fluorene derivatives“, 42nd Lithuanian National Physics Conference (October 4-6, 2017, Vilnius, Lithuania).
2. P. Baronas, P. Ščajev, V. Čerkasovas, G. Kreiza, P. Adomėnas, K. Kazlauskas, J.C. Ribierre, C. Adachi, S. Juršėnas, “Exciton diffusion in bifluorene single crystals”, 14th European Conference on Molecular Electronics (29 August – 2 September, 2017, Dresden, Germany).
3. S. Juršėnas, G. Kreiza, P. Baronas, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėniene, K. Kazlauskas, J.-C. Ribierre, C. Adachi, “Bifluorene Single Crystals for Lasing Applications”, 12th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Semiconductors (19-23 June, 2017, Quebec, Canada).
4. P. Baronas, G. Kreiza, P. Ščajev, V. Čerkasovas, E. Radiūnas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, J.C. Ribierre, C. Adachi, S. Juršėnas, „Bifluorene Single Crystals For Organic Lasers“, 60th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences - Open Readings 2017 (Vilnius, Lithuania, March 14-17, 2016).
5. G. Kreiza, P. Baronas, E. Radiunas, P. Adomenas, C. Adachi, K. Kazlauskas, S. Jursenas “Low Threshold Amplified Spontaneous Emission in Organic Crystals Based on Fluorene Derivatives”, Organic Semiconductors Conference (22-25 September, 2016, Cavtat, Croatia).

6. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Karpavičius, J. Bucevičius, V. Jankauskas, S. Juršėnas „Light amplification in benzo[c]fluorenes“, Conference Functional Materials and Nanotechnologies (October 5-8, 2015, Vilnius, Lithuania).
7. G. Kreiza, R. Burokas, E. Radiunas, K. Kazlauskas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, O. Bobrovas, V. Jankauskas, S. Juršėnas, „Low-threshold light amplification in highly concentrated films of fluorene-based oligomers“, The 13th European Conference On Molecular Electronics (ECME) (1-5 September, 2015, Strasbourg, France).
8. G. Kreiza, R. Burokas, K. Kazlauskas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, O. Bobrovas, V. Jankauskas, S. Juršėnas, „Mirrorless Lasing In Oligofluorenes“, 41st Lithuanian National Physics Conference, (June 17-19, 2015, Vilnius, Lithuania).
9. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Karpavičius, J. Bucevičius and S. Juršėnas, „Low-threshold amplified spontaneous emission in benzo(c)fluorenes“, Optics & Photonics international congress 2015 (22-24 April, 2015, Yokohama, Japan).
10. G. Kreiza, E. Radiunas, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, “Emission properties of bifluorene compounds bearing charge transfer character“, 578th WE Heraeus Seminar, „Charge-Transfer Effects in Organic Heterostructures: Fundamentals and Applications“ (December 9-12, 2014, Bad Honnef, Germany).
11. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, V. Getautis, A. Šačkus, S. Juršėnas, „Emission and morphology tuning in divinylbenzene-based fluorescent nanoparticles“, The international and interdisciplinary conference “Nanotechnology: Research and Development“ (15-16 May, 2014, Vilnius, Lithuania).
12. S. Raišys, G. Kreiza, S. Grigalevičius, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, „Bifluorene derivatives for fluorescent organic nanoaggregates“, 7th International conference on Molecular Electronics (August 24-29, 2014, Strasbourg, France).

13. G. Kreiza, S. Raišys, E. Radiunas, S. Grigalevičius, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, "Fluorescence properties of diphenylfluorene derivatives and their nanoparticles", 7th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE14) (July 7-10, 2014, Thessaloniki, Greece).
14. G. Kreiza, E. Radiunas, K. Kazlauskas, S. Grigalevičius, and S. Juršėnas, „Aggregation-induced emission enhancement in bifluorene derivatives“, XV International Krutyn Summer School, Challenges to open up the new era of organic photonics and electronics from material to market - from Asian perspective“ (June 8-14, 2014, Krutyn, Masurian Lake District, Poland).
15. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, A. Šačkus, S. Juršėnas, "Shape and morphology tuning of p-phenylenediacetonitrile-based fluorescent nanoparticles“, SPIE 2013 Optics+Photonics, Organic Photonics and Electronics (San Diego, California, USA, August 25-29, 2013).
16. K. Kazlauskas, G. Kreiza, A. Gruodis, S. Šakirzanovas, A. Miasojedovas, S. Juršėnas, "Tuning of the optical and morphological properties of p-divinylbenzene-based fluorescent nanoparticles“, The 10th international conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures (Durham, United Kingdom, July 14-19, 2013).
17. K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, A. Šačkus, S. Juršėnas, „p-Divinylbenzene-based fluorescent nanoparticles of controlled shape and morphology“, 11th International symposium on functional pi-electron systems (Arcachon, Aquitaine, France, June 2-7, 2013).
18. G. Kreiza, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, A. Šačkus, S. Juršėnas, „Self-assembly of fluorescent nanoaggregates based on 1,4-divinylbenzene derivatives“, 56th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences - Open Readings 2013 (Vilnius, Lithuania, March 20-23, 2013).

5.5 Dalyvavimas mokslo projektuose

1. May 2013 – June 2015. “Flexible structure bearing bifluorene compounds for optoelectronics industry, BiFluorenas“, (EU structural funds, 2013-2015).
2. June 2013 – July 2015. “Control of the photophysical properties of multifunctional molecular systems“, (Global Grant, The Research Council of Lithuania, 2012-2015).
3. October 2015 – September 2017. “Towards Organic Laser Transistor” (Joint Lithuania-Japan research project, The Research Council of Lithuania, 2015-2017).
4. October 2017– present. “Enhancing light upconversion efficiency in organic films for optoelectronic applications” (The Research Council of Lithuania, 2017-2020).
5. January 2018 – present. “Triplet state engineering in organic optoelectronic compounds” (Global Grant, The Research Council of Lithuania, 2017-2022).
6. January 2018 – present. “Development of advanced optoelectronic materials using smart molecular engineering.” (EU structural funds, 2017-2022).

6 Bibliografija

- 1 O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 13279–13412.
- 2 C. Liao, M. Zhang, M. Y. Yao, T. Hua, L. Li and F. Yan, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 7493–7527.
- 3 A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 147–168.
- 4 E. Ripaud, D. Demeter, T. Rousseau, E. Boucard-Cétol, M. Allain, R. Po, P. Leriche and J. Roncali, *Dye. Pigment.*, 2012, **95**, 126–133.
- 5 L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang and Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6392.
- 6 T. Miwa, S. Kubo, K. Shizu, T. Komino, C. Adachi and H. Kaji, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 284.
- 7 C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 99–117.
- 8 W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang and J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7148–7151.
- 9 M. S. T. Gonçalves, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 190–212.
- 10 O. S. Wolfbeis, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2657.
- 11 J.-S. Shen, D.-H. Li, Y.-B. Ruan, S.-Y. Xu, T. Yu, H.-W. Zhang and Y.-B. Jiang, *Luminescence*, 2012, **27**, 317–27.
- 12 J. Feng, L. Xiong, S. Wang, S. Li, Y. Li and G. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 340–345.

- 13 J. Gierschner, S. Varghese and S. Y. Park, *Adv. Opt. Mater.*, 2016, **4**, 348–364.
- 14 Y. Wang, 2014, 9--32.
- 15 S. Chénais and S. Forget, *Polym. Int.*, 2012, **61**, 390–406.
- 16 I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, *Chem. Rev.*, 2007.
- 17 S. Ho, S. Liu, Y. Chen and F. So, *J. Photonics Energy*, 2015, **5**, 57611.
- 18 C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker and K. Meerholz, *Nature*, 2003, **421**, 829–833.
- 19 L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang and Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6392.
- 20 E. Cantatore, Ed., *Applications of Organic and Printed Electronics*, Springer US, Boston, MA, 2013.
- 21 C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, **15**, 34203.
- 22 B. Geffroy, P. le Roy and C. Prat, *Polym. Int.*, 2006, **55**, 572–582.
- 23 J. Clark and G. Lanzani, *Nat. Photonics*, 2010, **4**, 438–446.
- 24 X. Wang, O. S. Wolfbeis and R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7834–69.
- 25 Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5361.
- 26 B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14410–14415.
- 27 D. Horn and J. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 4330–4361.
- 28 Z. Li, Y. Q. Dong, J. W. Y. Lam, J. Sun, A. Qin, M. Häußler, Y. P. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 905–917.
- 29 L. L. Zhu and Y. L. Zhao, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 1059–1065.
- 30 M. Wang, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu and B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1858.
- 31 J. Gierschner and S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 5818.
- 32 C. Dou, D. Chen, J. Iqbal, Y. Yuan, H. Zhang and Y. Wang, *Langmuir*, 2011, **27**, 6323–6329.
- 33 J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5429–79.
- 34 S. Kim, S. J. Yoon and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12091–12097.
- 35 M. a Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, F. Hide and a J. Heeger, 1999, 1655–1668.
- 36 M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1655–1668.
- 37 H.-H. Fang, J. Yang, J. Feng, T. Yamao, S. Hotta and H.-B. Sun, *Laser Photon. Rev.*, 2014, **8**, 687–715.
- 38 S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem and U. Scherf, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2008, **47**, 4070–4098.
- 39 J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 102120.
- 40 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
- 41 C. Y. K. Chan, Z. Zhao, J. W. Y. Lam, J. Liu, S. Chen, P. Lu, F. Mahtab, X. Chen, H. H. Y. Sung, H. S. Kwok, Y. Ma, I. D. Williams, K. S. Wong and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 378–389.
- 42 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka and C. Adachi, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 1–7.
- 43 Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya and Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13867–13869.
- 44 A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. V. Grazulevicius and S. Jursenas, *Dye. Pigment.*, 2012, **92**, 1285–1291.
- 45 J. A. Ferreira and G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1977, **73**, 340.
- 46 H. Nie, J. Huang, Z. Zhao and B. Z. Tang, 2016, pp. 173–198.

- 47 J. Guo, X.-L. Li, H. Nie, W. Luo, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, S.-J. Su and B. Z. Tang, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 3623–3631.
- 48 D. Lo, C.-H. Chang, G. Krucaite, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and S. Grigalevicius, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 6054–6060.
- 49 J. Deng, Y. Xu, L. Liu, C. Feng, J. Tang, Y. Gao, Y. Wang, B. Yang, P. Lu, W. Yang and Y. Ma, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2370–2373.
- 50 Z. Zhao, S. Gao, X. Zheng, P. Zhang, W. Wu, R. T. K. Kwok, Y. Xiong, N. L. C. Leung, Y. Chen, X. Gao, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1705609.
- 51 H.-H. Fang, Q.-D. Chen, J. Yang, H. Xia, B.-R. Gao, J. Feng, Y.-G. Ma and H.-B. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 11958–11961.
- 52 K. H. Cheng, Y. Zhong, B. Y. Xie, Y. Q. Dong, Y. Hong, J. Z. Sun, B. Z. Tang and K. S. Wong, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17507–17511.
- 53 J. Wu, W. Liu, J. Ge, H. Zhang and P. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3483.
- 54 D. Ding, K. Li, B. Liu and B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2441–2453.
- 55 R. T. K. Kwok, C. W. T. Leung, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 4228–4238.
- 56 P. Song, Y. Xiang, R. R. Wei and A. Tong, *J. Lumin.*, 2014, **153**, 215–220.
- 57 C. Zhan, X. You, G. Zhang and D. Zhang, *Chem. Rec.*, 2016, **16**, 2142–2160.
- 58 N. B. Shustova, T.-C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15061–15070.
- 59 A. Qin, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 182–209.
- 60 X. Feng, B. Tong, J. Shen, J. Shi, T. Han, L. Chen, J. Zhi, P. Lu, Y. Ma and Y. Dong, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 16731–16736.
- 61 J. He, B. Xu, F. Chen, H. Xia, K. Li, L. Ye and W. Tian, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 9892–9899.
- 62 B. K. An, J. Gierschner and S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 544–554.
- 63 B.-R. Gao, H.-Y. Wang, Y.-W. Hao, L.-M. Fu, H.-H. Fang, Y. Jiang, L. Wang, Q.-D. Chen, H. Xia, L.-Y. Pan, Y.-G. Ma and H.-B. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 128–134.
- 64 Q. Dai, W. Liu, L. Zeng, C.-S. Lee, J. Wu and P. Wang, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4617.
- 65 B.-K. An, D.-S. Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Park, H.-S. Song and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10232–10233.
- 66 M. Yamaguchi, S. Ito, A. Hirose, K. Tanaka and Y. Chujo, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1573–1579.
- 67 Z. Li, Y. Q. Dong, J. W. Y. Lam, J. Sun, A. Qin, M. Häußler, Y. P. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 905–917.
- 68 J. Gierschner and S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 5818.
- 69 C. Li, M. Hanif, X. Li, S. Zhang, Z. Xie, L. Liu, B. Yang, S. Su and Y. Ma, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 7478–7484.
- 70 N. B. Shustova, T. C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15061–15070.
- 71 W. Dong, T. Fei, A. Palma-Cando and U. Scherf, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 4048.
- 72 S. Bao, Q. Wu, W. Qin, Q. Yu, J. Wang, G. Liang and B. Z. Tang, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3537–3542.
- 73 X.-F. Li, Z.-G. Chi, B.-J. Xu, H.-Y. Li, X.-Q. Zhang, W. Zhou, Y. Zhang, S.-W. Liu and J.-R. Xu, *J. Fluoresc.*, 2011, **21**, 1969–1977.
- 74 D. Ou, T. Yu, Z. Yang, T. Luan, Z. Mao, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi and M. R. Bryce, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5302–5306.
- 75 P. Gopikrishna and P. K. Iyer, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 26556–26568.
- 76 C.-W. Chang, C. J. Bhongale, C.-S. Lee, W.-K. Huang, C.-S. Hsu and E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 15146–15154.

- 77 Y. Feng, N. Wang and H. Ju, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 1202–1208.
- 78 S.-J. Yoon and S. Park, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 8338.
- 79 J. W. Chung, Y. You, H. S. Huh, B.-K. An, S.-J. Yoon, S. H. Kim, S. W. Lee and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8163–8172.
- 80 V. Palakollu and S. Kanvah, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 5736–5746.
- 81 L. Qian, B. Tong, J. Shen, J. Shi, J. Zhi, Y. Dong, F. Yang, Y. Dong, J. W. Y. Lam, Y. Liu and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 9098–9103.
- 82 Y. Zhang, J. Sun, G. Zhuang, M. Ouyang, Z. Yu, F. Cao, G. Pan, P. Tang, C. Zhang and Y. Ma, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 195–200.
- 83 Y. Gong, Y. Tan, J. Liu, P. Lu, C. Feng, W. Z. Yuan, Y. Lu, J. Z. Sun, G. He and Y. Zhang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4009.
- 84 H. Y. Zhang, Z. L. Zhang, K. Q. Ye, J. Y. Zhang and Y. Wang, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2369–2372.
- 85 J. Kunzleman, B. R. Crenshaw and C. Weder, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2989–2991.
- 86 M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst and L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3591–3605.
- 87 Y. Sagara and T. Kato, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 605–610.
- 88 X. Luo, J. Li, C. Li, L. Heng, Y. Q. Dong, Z. Liu, Z. Bo and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3261–3265.
- 89 V. G. Kozlov and S. R. Forrest, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1999, **4**, 203–208.
- 90 C. Grivas and M. Pollnau, *Laser Photon. Rev.*, 2012, **6**, 419–462.
- 91 C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. deMello, D. D. C. Bradley, J. Wang, T. Weimann, V. Haug, C. Gärtner and U. Lemmer, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 131104.
- 92 N. Tessler, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 363–370.
- 93 M. A. Baldo, R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 35321.
- 94 T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 66601.
- 95 T. Komori, H. Nakanotani, T. Yasuda and C. Adachi, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 4918.
- 96 H.-H. Fang, J. Yang, R. Ding, Q.-D. Chen, L. Wang, H. Xia, J. Feng, Y.-G. Ma and H.-B. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 101101.
- 97 H. Nakanotani, S. Akiyama, D. Ohnishi, M. Moriwake, M. Yahiro, T. Yoshihara, S. Tobita and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2328–2335.
- 98 J.-C. Ribierre, L. Zhao, M. Inoue, P.-O. Schwartz, J.-H. Kim, K. Yoshida, A. S. D. Sandanayaka, H. Nakanotani, L. Mager, S. Méry and C. Adachi, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3103–3106.
- 99 M. Inoue, T. Matsushima and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 133302.
- 100 D.-H. Kim, A. S. D. Sandanayaka, L. Zhao, D. Pitrat, J. C. Mulatier, T. Matsushima, C. Andraud, J. C. Ribierre and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110**, 23303.
- 101 B.-K. An, J. Gierschner and S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 544–554.
- 102 B. Willy and T. J. J. Müller, *European J. Org. Chem.*, 2008, **2008**, 4157–4168.
- 103 A. J. C. Kuehne and M. C. Gather, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 12823–12864.
- 104 E. Y. Choi, L. Mazur, L. Mager, M. Gwon, D. Pitrat, J. C. Mulatier, C. Monnereau, A. Fort, A. J. Attias, K. Dorkenoo, J. E. Kwon, Y. Xiao, K. Matczyszyn, M. Samoc, D.-W. Kim, A. Nakao, B. Heinrich, D. Hashizume, M. Uchiyama, S. Y. Park, F. Mathevet, T. Aoyama, C. Andraud, J. W. Wu, A. Barsella and J. C. Ribierre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 16941–16956.
- 105 J. C. Ribierre, G. Tsiminis, S. Richardson, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, H. S. Barcena and P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 81108.
- 106 H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, A. Siove, M.-C. Castex and E. Ishow, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 33305.